MEMORIA ESTRATTA DAL TOMO 97. DEL GIORNALE PISANO

Memoria del Dott. Giuseppe Branchi Ajuto del Professore di Chimica suo Padre nella Regia Università di Pisa, sopra un' efflorescenza salina trovata nell' interiore della Cupola della Cappella del Campo Santo di detta Città nel mese di Novembre del 1793.

La Natura sempre ammirabile nelle sue operazioni, presenta tutto giorno agli Osservatori dei fenomeni, che abbastanza dimostrano, quanto sia varia nelle sue produzioni, quantunque sia sempre la stessa. Quell' efflorescenze saline, che ritrovar si sogliono sui muri vecchi, e che si conoscono col nome generico di *Afronitro*, si sà mediante la Chimica, che ben lungi dall' essere tutte dello stesso genere, sono composte di una, o più sostanze fra di loro essenzialmente differenti. L'alcali

vegetabile nitrato, o nitro prismatico, e l'alcali minerale nitrato, o nitro cubico, o pari, o mescolati con dei sali deliquescenti, e l'alcali minerale unito talvolta colla terra calcaria, formano sovente la massima parte delle nominat' efflorescenze, e qualche volta, sebbene di rado, si ottiene da esse una magnesia vetriolata, o sal d'Epsom, ovvero un alcali minerale vetriolato, volgarmente chiamato sal Glauberiano. Di tal natura era quella, che il Sig. Giesecke trovò in particolare nelle stanze umide del Ginnasio di Amburgo, e che mandò ad esaminare al Sig. Gmelin, come si legge negli Annali Chimici di Crell, e nel Tomo XXXIV del Giornale di Rozier (1). La Cupola di questo ma-

(1) Il Sig. Morel osservò del sal Glauberiano unito a molt' alcali minerale in form di laminette in alcune caverne esistenti nelle Montagne presso di Schwarsbourg. Vedi le opere citate.

magnifico Campo Santo avendomi presentato la favorevole occasione di poter vedere ancor io una copiosa efflorescenza di sal Glauberiano, spero di far cosa grata agli Amatori delle Scienze Naturali l'accennar loro, l'analisi da me fatta per determinarne la natura, e le ricerche per rintracciarne l'origine, onde sempre più si arricchisca la Chimica di fatti, e si confermino anche le altrui osservazioni.

Facendo risarcire i Sigg. Principi della Cisterna nel mese di Novembre, dell'anno 1793 la detta Cupola, fatta a proprie spese insieme colla Cappella dall'Arcivescovo di Pisa Carlo Antonio del Pozzo nel 1593, i Manoali soliti di far profitto di quell'efflorescenze saline, il più delle volte nitrose, che si manifestano sui muri vecchi, vendettero quella che quivi trovarono, e che oltrepassava le 100 libbre a vari Droghieri, e fra gli altri al Sig. Giuseppe Pellegrini valente Speziale di questa città, il quale per essere

occupato in alcune operazioni della sua Professione non avvertì al sapore che aveva, diverso cioè da quello del nitro murario. Avendola dopo alcuni giorni lissiviata, vide, che il sale ottenuto era privo e della figura, e delle proprietà del nitro prismatico, onde raccontatomi il fatto, e datomi una porzione di detto sale, dubitai tosto dal suo sapore amarognolo, che fosse sal di Glaubero, come dopo mi confermai, e per la vera figura dei cristalli, e per le proprietà sue distintive, che ritrovai coll' esperienze, che sono per descrivere.

Per intraprendere di esso un'accurata analisi, mi procurai dagli stessi Manuali alcune libbre della nominata efflorescenza. Separatala col mezzo di uno staccio fitto di crine da alcuni pezzetti d'intonaco, e di bianco, che vi erano mescolati, notai, che la medesima era in parte impalpabile, di un sapore amaro salso, e producente un tenue calor sensibile sulla lingua, e del tutto insolubi-

bile nel rettificatissimo spirito di vino. Ne misi allora 6 once in una cucurbita di vetro, insieme con 18 once di acqua stillata, e dotata di 8 gradi, e due terzi di calore secondo la scala di Mr. de Reaumur. Nell' istante si agglutinò, e si manifestò un calor sensibile, che fece innalzare il mercurio nel Termometro a gradi 13. Dopo lo spazio di mezz' ora circa cessò affatto l' agglutinamento, ed il fluido, che divenuto era di un colore appena giallognolo, dopo averlo filtrato, produsse i seguenti fenomeni.

1. Mutò in verde il color violetto della carta preparata coi petali dei fiori di malva, e restituì il primiero colore alla carta imbevuta della tintura di Turnesole, resa prima rossa con alcune gocce di aceto stillato.

2. Non formò alcuna stria nuvolosa di calce saccarata coll' immersione dell' acido dello zucchero.

3. Coll' infusione della terra pesante acetata produsse un abbondante precipitato composto di due

sostanze. Una di queste, che era la massima parte, per essere insolubile nell' acqua, e indecomponibile dall' acido nitroso, e dagli altri acidi, dimostrò d' essere una vera terra pesante vetriolata, o spato pesante. La minima parte poi non era, che una terra pesante aereata, perchè si sciolse con qualche moto d' ebollizione dall' acido nitroso, e si separò da questo nello stato di spato pesante con alcune gocce di acido vetriolico concentrato.

4. Non si alterò nella trasparenza mediante l' infusione dell' alcali vegetabile fluido, volgarmente chiamato olio di tartaro, nè dette alcuno odore di alcali volatile.

5. Manifestò un inalbamento opalino coll' argento nitrato, ed il precipitato dimostrò di essere parte calce di argento aereata, e parte vetriolo d' argento.

6. Non soffrì alterazione alcuna per l' infusione dell' acqua di calce Prussiana.

Da

Da queste esperienze pertanto era manifesto, che l' efflorescenza salina in questione, resultava da un sal neutro vetriolico con eccesso di alcali. Per determinare se quest'alcali era vegetabile, ovvero minerale, feci evaporare moderatamente quella porzione di soluzione, in cui ci aveva infuso l'olio di tartaro, ed ottenni col raffreddamento dei piccoli cristalli, i quali per le loro proprietà mi dimostrarono di essere della stessa natura dell' alcali vegetabile vetriolato, o tartaro vetriolato. L'alcali minerale libero, che separai, in seguito dal rimanente del fluido, mi confermò sempre più, che nella nominata efflorescenza vi era un alcali minerale vetriolato, o sal di Glaubero.

Con una lenta evaporazione fatta in vase di vetro a bagno di rena ridussi alla consumazione circa di un terzo il restante della soluzione salina, e mediante il conseguivo raffreddamento si formarono dei bei cristalli dotati di una figura prismatica esagona con due fac-

facce parallele più large, e colle sommità oblique, che resultano da due piani corrispondenti ai lati più stretti del prisma. Asciugati sulla carta emporetica, produssero al senso del gusto un sapore amaro leggermente salso; si sciolsero con molta facilità nell' acqua; non alterò questa il colore della carta preparata coi fiori di malva; perdettero in pochissimo tempo sulla superfice l'acqua della loro cristallizzazione, e conseguentemente la trasparenza consistare esposti all'aria non umida; non formarono sal marino a base di calce d'argento, o luna cornea immersi che furono nella soluzione nitrosa dell'argento, e si sciolsero dall'acqua di calce senza alcuna precipitazione, proprietà tutte, che competono al puro sal Glauberiano.

Siccome nelle sopraddett' esperienze io avea consumato una porzione di soluzione, e volendo sapere quanto sale cristallizzato somministrava una data quantità di efflorescenza, ne lissiviai altre

6 on-

6 once col mezzo dell' acqua stillata fintanto che questa non passò del tutto insipida. Evaporata allora la soluzione ricavai in più, e replicate cristallizzazioni, e depurazioni once 6, denari 4, e mezzo di sal purissimo, ed un residuo di acqua madre del peso di denari 15, e 18 grani.

La sostanza indisciolta dall' acqua, dopo d' essere totalmente prosciugata pesò once 2, denari 10, grani 13. L' aumento di peso che si manifesta in quest' esperienza dimostra, che il sal Glauberiano nell' efflorescenza era spogliato dell' acqua di cristallizzazione, sapendosi infatti, che esso nel divenire efflorescente perde circa un terzo del suo peso (1). Da ciò ripeter si deve anche la ragione del calor sensibile, che si eccitò nel lissiviarla, prodotto cioè dall' es-

 sere

(1) Fourcroy lezioni elementari d' Istoria Naturale, e di Chimica Tom. I.

sere il fluido, nato dall' unione dell' acqua coll' acido vetriolico concentrato esistente nel sale, di minor capacità della somma di quelle delle due sostanze prese separatamente.

Condotta fino a questo termine l'analisi, ed osservata inoltre una proprietà, che accennerò a suo luogo, di quella calce, che univa alla Cupola l' esterior difesa di Lavagne, per alcune occupazioni non potetti proseguirla, che dopo molti mesi. Applicatomici nuovamente, volli in primà esaminare, se la sostanza indisciolta dall' acqua era derivata, come io credeva, da una porzione d' intonaco staccato nel raccogliere l'efflorescenza. L'acqua stillata pertanto, in cui la feci bollire, non manifestò alcuna benchè piccola quantità di calce vetriolata o di gesso, perchè non si turbò nella trasparenza per l' immersione dell' acido dello zucchero, nè per l' infusione della terra pesante acetata. Oltre queste sicure prove la natura stessa dell' efflorescenza dimostrava ciò bistan-

stantemente, giacchè il suo alcali libero lo averebbe decomposto nel caso, che vi fosse stato.

L'aceto stillato ne disciolse la massima parte con effervescenza, ed in esso mi scoprirono i reagenti della calce, ed una piccolissima quantità di ferro. Infatti l'alcali volatile ben caustico, ed usato colle opportune cautele, non separò da esso porzione alcuna di magnesa, divenne di un tenue color verde ceruleo coll' infusione dell'acqua di calce Prussiana, e abbandonò moltissima calce saccarata in forma di bianche strie nuvolose per l'immersione dell'acido dello zucchero.

Lavato, ed asciugato il residuo non solubile dall' aceto stillato, che fu del peso di denari 11, grani 7 $\frac{1}{2}$ l'esposi all'azione del fuoco in un matraccio di vetro insieme con una proporzionata quantità di acido vetriolico concentrato. Ridotto il tutto a siccità lo lavai con una giusta dose di acqua stillata, la quale divisi in tre porzioni uguali,

guali, dopo averla filtrata. Nella prima di esse v' infusi l'acqua di calce Prussiana, e si precipitò dell' azzurro di Berlino, nella seconda l'alcali vegetabile fluido o olio di tartaro, e si saparò una terra bianco-giallognola, e fatta evaporare, e cristallizzare la terza porzione, ottenni da questa dei piccoli cristalli, i quali per le loro particolari proprietà dimostrarono di essere in parte calce di ferro vetriolata, e in parte argilla vetriolata. Valutando la quantità della calce del ferro sciolta tanto dall' acido vetriolico, quanto dall' acido dell' aceto, rilevai che potesse essere circa grani 12, e che l' argilla fosse del peso di denari 1, e grani 18. Il residuo poi indissolubile dall'acido vetriolico, che pesò denari 8, e grani 23, era una rena selciosa, poichè restò inalterato anche dall' acido marino, e come tale mi venne confermato dall' oculare inspezione. La differenza, che si manifesta nei pesi deriva dalle perdite troppo inevitabili in simili operazioni, onde

da

da tutto ciò è manifesto, che quella porzione di efflorescenza non solubile dall' acqua era formata soltanto da sottili particelle d'intonaco.

L'acqua madre, ch' io avea conservato in una boccia di cristallo col turacciolo arruotato, faceva divenire di un bellissimo color verde la carta preparata coi fiori di malva, ed abbandonato aveva dei cristalli, che facevano in parte ebollizione cogli acidi. Una porzione di essa formò dello spato pesante in piccolissima dose, in proporzione del precipitato, che ottenni, infondendo in essa la terra pesante acetata, ed un'altra porzione, dopo averla perfettamente saturata coll' acido nitroso, manifestò fra i piccoli cristalli di sal Glauberiano dei cristalli detuonanti sul fuoco d' alcali minerale nitrato, o nitro cubico. Da ciò si rileva, che quest'acqua madre conteneva l'alcali minerale libero dell'efflorescenza, insieme con una porzione di sal Glauberiano.

Siccome nell' esperienze fin qui accennate non aveva avuto alcun indizio di acido marino, credei opportuno di tentar per tal oggetto quella quantità di acqua madre, che mi era restata. Fattala per tanto lentamente evaporare, vidi sulla di lei superfice alcuni piccolissimi corpicciuoli, che giudicai di sal comune. La ridussi allora in uno stato assai denso, e raffreddata che fu, v' infusi alcune gocce di puro acido vetriolico concentrato, nell' istante si eccitò una grand' effervescenza, si manifestò un odore tenue sì, ma assai sensibile di acido marino, ed al presentarvi una penna inzuppata di alcali volatile caustico, comparvero su questa dei vapori bianchi, i quali non derivarono certamente dall' unione dell' alcali volatile coll' acido vetriolico, perchè fisso, ma bensì dall' unione dell' alcali stesso coll' acido marino, che dimostrato aveva anche il senso dell' odorato. Dal non avere avuto di detto sale, che piccoli segni in questa esperienza, e niuno nelle

pri-

prime, credo di non ingannarmi dicendo, che nelle 6 once di efflorescenza non vi fossero, che tre grani circa di sal comune.

Dopo tutto ciò mi restava da determinare la quantità di alcali minerale libero, che si conteneva nell' efflorescenza. Per iscoprir ciò presi un' oncia di questa, e la lisiviai con 10 once di acqua stillata, che tanta ve ne volle per ispogliarla totalmente del sale. Filtrata allora per carta, ed evaporata, finchè raffreddandosi fosse prossima a cristallizzarsi, v' infusi a piccolissime gocce dell' acido vetriolico molto diluto, acciò non si decomponesse il sal comune, e mediante una scrupolosa diligenza, osservando ogni momento colla carta tinta coi fiori di malva, giunsi a neutralizzare l' alcali in modo, che la nominata carta immersa nella soluzione salina sembrava di essere bagnata coll' acqua stillata. In questa operazione ci vollero grani 18 $\frac{1}{2}$ di acido vetriolico. Sciolsi allora in una mezza

on-

oncia di acqua stillata un denaro di puro alcali minerale, e con questa soluzione saziai, usando sempre le sopraddette cautele, altri 18 grani e mezzo dello stesso acido vetriolico. Di essa ne impiegai denari 7 e grani 2, nella qual quantità si contenevano grani 13 $\frac{1}{23}$ di alcali, onde dovendo essere altrettanto quello, che si trovava nell' oncia di efflorescenza, perciò nelle 6 once da principio esaminate ve n' erano denari 3 grani 6 $\frac{6}{23}$.

La total cristallizzazione dell' una, e dell' altra soluzione salina mi confermò, che la neutralizzazione era stata eseguita perfettamente, perchè i cristalli di sal Glauberiano, che ricavai, erano purissimi, e non mutavano in rosso, nè in verde la carta colorata coi fiori di malva, bagnata prima coll' acqua stillata.

Per convalidare un' analisi essendo necessaria la sintesi, così procurai di eseguirla in quanto

alla

alla sola parte salina, giacchè il restante dell' efflorescenza non solubile dall' acqua era meramente accidentale. Preso per tanto del puro sal Glauberiano, del puro alcali minerale, e del sal marino, gli sciolsi in quelle dosi da me trovate in una proporzionata quantità di acqua stillata. Da questa soluzione ebbi effetti analoghi a quegli, che prodotto mi aveva il lissivio dell' efflorescenza, senza riconoscervi alcuna differenza sensibile.

Confermata così l'analisi, era necessario il ricercare in qual maniera si fosse formato il nostro sal Glauberiano. Per iscioglierе una tal questione faceva d'uopo di esaminare almeno in quanto all' oggetto, di cui si tratta, i seguenti materiali della Capola, e che mi era procurato insieme coll' efflorescenza, cioè l'intonaco interno, quelle lavagne, che a guisa di scaglie la ricoprivano esternamente, la calcina che le univa, ed anche i mattoni, ma di questi non potetti avere, che due sotti-

li,

li, e piccole scaglie dotate di un tenne sapor salino amarognolo. Per non dilungarmi di soverchio in esporre l' esperienze eseguite sopra queste sostanze ne accennerò soltanto i resultati. Sei once dell' intonaco interno, dopo averlo spogliato dell' efflorescenza, per quanto fu possibile, col mezzo di uno spazzolino di pelo corto e fitto, manifestò al gusto il solito sapore amaro-salso; non produsso, polverizzato che fu, un calor sensibile coll' acqua distillata, nè si agglutinò. La soluzione filtrata per carta emporetica dette coi nominati reagenti dei fenomeni, sebben più deboli, pur simili a quegli dell' efflorescenza, eccettuato soltanto qualche indizio di acido marino. Il sal Glauberiano, che ricavai da essa, fu parimente simile al precedente, e la sostanza non solubile dall' acqua dopo d'essere prosciugata pesò once 5, denari 13, grani 6. In questo residuo conobbi gli stessi principj, che ritrovato aveva in quella porzione di efflorescenza non solubile dall' acqua,

acqua, e ciò sempre più conferma, che la medesima derivata era dall' intonaco caduto accidentalmente.

Le lavagne dell' esterior della Cupola erano più o meno alterate dai venti marini, che molto la dominano, e dall' intemperie dell' aria. L' acqua stillata tanto fredda, che bollente non estrasse da queste che un sal marino, perchè conservò la sua trasparenza colla terra pesante acetata, e formò colla soluzione della calce d'argento nitrata una luna cornea, che è a dire un sal marino a basa di calce d' argento. La presenza dell' acido stesso riconobbi pure in quella calcina, che univa le lavagne alla Cupola. In essa, che era dell' altezza di un dito, e non dotata di alcun sensibil sapor salino, trovai di singolare, che in parte era sempre nello stato di calce pura e solubile dall' acqua, sebbene fossero circa 24 anni, che la Cupola non era stata risarcita, per quanto mi asserirono i Custodi del Duomo, ed un Manifattore,

che

che in quel tempo ci lavorò (1). L'acqua stillata in cui l'immersi, dopo averla polverizzata, nel modo stesso dell'acqua di calce, manifestò in breve sulla superficie una pellicola cremorosa di vera calce aereata, abbandonò molta calce saccarata coll'acido dello zucchero, e produsse un copioso intorbamento di calce aereata coll' introdurvi per mezzo di un tubo di vetro dell'acido aereo, o aria fissa, che separai dal marmo statuario col mezzo dell'acido vetriolico non concentrato. Questa osservazione dimostra certamente, che per far riprendere alla calce tutte le proprietà di calce aereata vi si richiede del tempo assai lungo, specialmente se sia di una grossezza non indifferente, e non espo-

(1) Essi non si ricordano se in quell'occasione vi fu trovata alcun'efflorascenza: mi hanno peraltro assicurato, che nel fare il nuovo intonaco non fu alla calcina forte mescolato del gesso.

esposta in tutte le sue parti all' azione dell' aria. Il Cel. Sig. Scopoli nelle note al Dizionario di Macquer assicura, che nello spazio di 8 anni, la calce da lui tenuta all' aria senza bagnarla, non aveva riacquistate tutte le proprietà di terra calcaria. Ora quella della Cupola, sebbene spenta, e se non da tutte le parti circondata dall' aria, pure in qualche parte con essa al contatto, contenea molta calce non aereata dopo lo spazio di circa 24 anni (1).

Oltre le nominate sostanze volli anche sperimentare coi reagenti l' acqua di quel pozzo dell' Opera, di cui, per quanto è noto, si sono sempre serviti per ispegner la

(1) Ripetei questa osservazione circa un anno dopo, ed ebbi resultati analoghi, ma assai più deboli. E' da notarsi però, che la calcina in detto tempo era stata totalmente esposta all' aria del Laboratorio.

la calcina, ma non trovai in essa verun alcali libero, nè combinato, nè alcun sal vetriolico, ma soltanto una piccola quantità di sal marino calcario.

Non potendosi pertanto dagli esposti fatti conoscere l'origine dei due principj componenti il nostro sal Glauberiano, convien ricercarla con altri mezzi, ed in quanto all'alcali minerale, poichè non esiste nell' acqua del sopraddetto pozzo, nè sembrando verisimile, che una quantità così grande di questo sale, quale si è quella capace di formare sopra 100 libbre dell' esaminata efflorescenza oltre quella, di cui era ingombrato l'intonaco ed anche i mattoni, potess' essere contenuto nella terra argillosa di questi, come qualche volta si trova, bisogna ricorrere alla decomposizione, effettuata dall' acido vetriolico, del sal comune trasportato dai venti marini. La piccola quantità di sal marino calcario da me trovata in particolare nell' intonaco, repugna un poco alla nominata decomposizione, ma non

non ammettendo questa è d' uopo supporre delle non dimostrate trasmutazioni, o è forza il dire, che sia ciò uno di quei tanti segreti, che la natura non ci ha per anche svelati.

Non così è dell' origine dell' acido vetriolico. Senza ricorrere alla formazione di esso osservata nelle nitriere artificiali dal Sigg. Thouvenel, per essere in circostanze molto diverse dalle nostre, nè a quello che si contiene nelle terre argillose, la ripeto dalla decomposizione delle piriti marziali, che esistono nella pietra comune da calcina forte, che si estrae dai monti Pisani presso i Bagni di S. Giuliano, e che si riduce in calce nelle Fornaci, che sono nelle vicinanze di Pisa. Queste piriti sono piccole, ma pur visibili, e ve n' ha di quelle, che sfuggono anche all' occhio provveduto di lente, per quanto apparisce dalla seguent' esperienza. Staccate delle sottili scheggie da due pezzi diversi della nominata pietra calcaria, nelle quali non compariva

al-

alcun punto piritoso, e pestatele separatamente, le unii con della polvere di carbone (1), e l'esposi in crogiuoli ben lutati per lo spazio di un' ora all' azione del fuoco. Freddati che furono questi, ed apertili, si manifestò col mezzo di un acido dalla sostanza in essi contenuta un odore assai sensibile di fegato di zolfo. Ripetuta l'esperienza con due pezzi di calcina forte, al solo aprire i crogiuoli sentii il sopraddetto odore, il quale divenne molto maggiore coll' infusione di un acido. Nel modo stesso tentai ancora quella calcina, che univa le lavagne alla Cupola, ed inoltre un pezzetto dei più alterati di queste lavagne, paragonandolo con altre simil pezzetto di una lavagna nuova del-

(1) Questo carbone non conteneva alcun sale vetriolico, perchè unito con dell' alcali vegetabile, ed esposto al fuoco in un crogiuolo lutato, non produsse fegato di zolfo.

le cave di Stazzema, con unir per altro a quest' ultime sostanze una proporzionata quantità di alcali vegetabile Poco sensibile fu l'odore di fegato di zolfo, che dette la lavagna vecchia, mentre assai manifesto fu quello della nominata calcina, e della lavagna nuova.

Se pertanto l' acido vetriolico nella nostra efflorescenza era quello delle piriti decomposte esistenti nella calce, non doveva trovarne alcuna porzione nell' intonaco interno della Cupola, dopo averlo spogliato colla semplice acqua fredda della parte salina, che conteneva. Infatti avendo esposto all' azione del fuoco in un crogiuolo lutato il residuo del suddetto intonaco non solubile dall'acqua, insieme con una giusta dose della nominata polvere di carbone, non ebbi da esso il menomo segno di fegato di zolfo, col fare oso anche di un acido. Sembra adunque indubitato, che l' acido vetriolico ospitante nella calce per la maggiore affinità, che ritiene coll'

coll'alcali minerale, abbia abbandonato la sua base per unirsi col medesimo, e così sia derivato quel sal Glauberiano, che forma la massima parte constituente della nostra efflorescenza.